

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-250134

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/12

(21)Application number : 07-083196

(71)Applicant : TOHO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.1995

(72)Inventor : TAMURA MORITOSHI
MIZUTANI YASUNOBU
KAWAI MASAYUKI
NOMURA KAZUHIRO

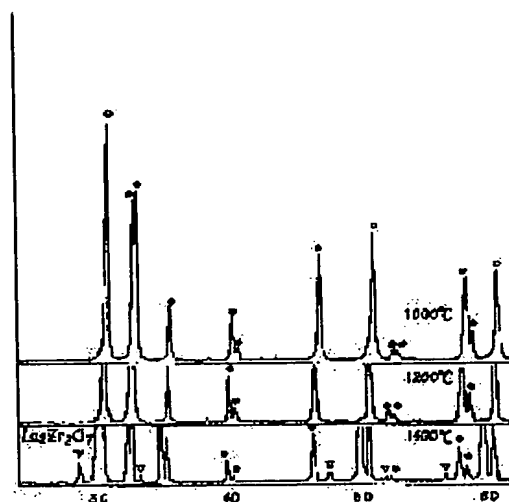
(54) SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL, AND MANUFACTURE OF CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the long time durability and reliability of a solid electrolytic fuel cell(SOFC), and reduce the manufacturing cost of a cell by a co-sintering method.

CONSTITUTION: Lanthanum strontium manganate air electrode material is provided integrally with a zirconia solid electrolyte material. It is made stabilization treatment by scandia to restrain the solid solution diffusion of a manganese ion in the air electrode material into the solid electrolyte material.

○:113s32(Double phase)
▽:La_{0.7}Fe_{0.3}O₃
●:LSH



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US

④

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250134

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02		H 0 1 M 8/02	E
	4/86		4/86	K
	8/12		8/12	T

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-83196

(22) 出願日 平成7年(1995)3月14日

特許法第30条第1項適用申請有り 1994年12月19日 S
O F C研究会発行の「第3回S O F C研究発表会講演要
旨集」に発表

(71) 出願人 000221834

東邦瓦斯株式会社

愛知県名古屋市熱田区桜田町19番18号

(72) 発明者 田村 守淑

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株
式会社総合技術研究所内

(72) 発明者 水谷 安伸

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株
式会社総合技術研究所内

(72) 発明者 河合 雅之

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株
式会社総合技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 上野 登 (外2名)

最終頁に続く

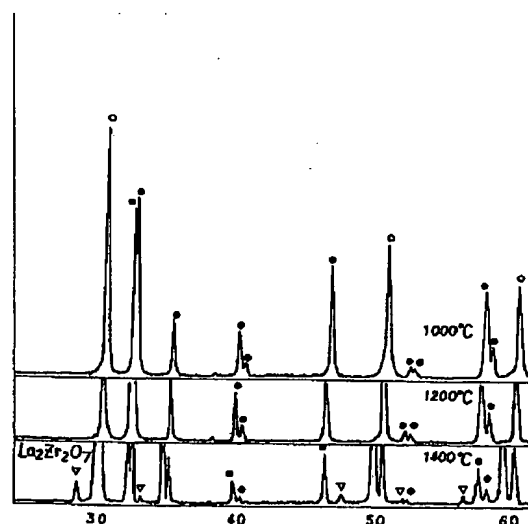
(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池及びその電池セルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 固体電解質型燃料電池 (S O F C) の長期耐
久性と信頼性の向上を図り、また電池セルの共焼結法に
よる製造コストの削減を図る。

【構成】 ジルコニア系固体電解質材料に、ランタンス
トロンチウムマンガネート系空気極材料が一体的に設け
られ、前記ジルコニア系固体電解質材料はスカンジウム
により安定化処理がなされ、空気極材料中のマンガニ
オンの固体電解質材料への固溶拡散が抑制されている。

○: 11ScSZ (Cubic phase)
▽: La₂Zr₂O₇
●: LSM



11ScSZ粉末とLSM粉末の混合焼成物のX線回折データ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニア系固体電解質材料に、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料が一体的に設けられ、前記ジルコニア系固体電解質材料はスカンジウムにより安定化処理がなされ、空気極材料中のマンガニオンの固体電解質材料への固溶拡散が抑制されてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 スカンジア安定化ジルコニア系材料による固体電解質板の片側面にNiサーメット材料のような燃料極材料を塗布すると共に、前記固体電解質板の反対側面には、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料を塗布し、該空気極材料と前記燃料極材料とを共通の焼成温度により前記固体電解質板の表面に共焼結するようにしたことを特徴とする固体電解質型燃料電池セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池（以下、「SOF C」と略称する。）に関し、さらに詳しくは、固体電解質と空気極との界面における反応生成物の抑制により電池性能を改善したSOF C及びその燃料電池セルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の燃料電池において、固体電解質型燃料電池（SOF C）が、種類の異なるリン酸型燃料電池や熔融炭酸塩型燃料電池に比べて発電効率が高く、また高温廃熱を利用時のガスタービン発電等との組合せにより環境性の高いオンサイト用コージェネレーションシステムへの適用などが期待されている。

【0003】ところで、このSOF Cの固体電解質材料としては、従来電気特性（特に導電率特性）に優れ、かつ作動温度（約1150℃）での結晶構造の安定が図れるものとしてイットリア安定化ジルコニア材料（以下、「YSZ材料」と略称する。）が用いられてきた。

【0004】そして、このYSZ材料による固体電解質板の片側面にはNiサーメット材料による燃料極が設けられ、固体電解質板の反対側面にはランタンストロンチウムマンガネート（ $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ ）材料による空気極が設けられた単一電池セルを構成したものが一般的であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような電池セル構造のSOF Cによれば、空気極材料である LaSrMnO_3 がYSZ固体電解質材料である Y_2O_3 - ZrO_2 と長時間の高温雰囲気において反応し、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成する。そして、この $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は絶縁性を有し、電極と電解質との界面に生成されると、電池性能に大きく影響を及ぼし、長期的に電池の信頼性が低下する原因となっていた。

【0006】また、上述した構成の電池セルによれば、

固体電解質板や燃料極の焼成温度は1400～1500℃であるのに対して、空気極の焼成温度は1150℃前後であり、電気的な密着性や製造工程の簡素化のためには固体電解質板に燃料極材料と空気材料とをそれぞれスラリーコーティングにより塗布し、一度に焼成する共焼結が望ましいが、現在は電解質の焼成、電極の電解質への焼き付けは別工程で行われざるを得なかった。

【0007】本発明は、このような問題点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、長時間安定して電池性能を維持できて電池としての信頼性の高いSOF Cを提供することにある。また、本発明の別の目的は、固体電解質と電極との共焼結法による電池セルの製造の実現により製造コストの低廉化をも達成せんとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するため本発明の固体電解質型燃料電池（SOF C）は、ジルコニア系固体電解質材料に、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料が一体的に設けられ、前記ジルコニア系固体電解質材料はスカンジウムにより安定化処理がなされ、空気極材料中のマンガニオンの固体電解質材料への固溶拡散が抑制されてなることを要旨とするものである。

【0009】また本発明の二つ目は、スカンジウム安定化ジルコニア系材料による固体電解質板の片側面にNiサーメット材料のような燃料極材料を塗布すると共に、前記固体電解質板の反対側面には、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料を塗布し、該空気極材料と前記燃料極材料とを共通の焼成温度により、前記固体電解質板の表面に共焼結することによりSOF Cの燃料電池セルを製造することを要旨とするものである。

【0010】

【実施例】初めに、実験方法について説明し、次に実験結果並びに考察について説明する。

（実験方法）本発明の固体電解質材料であるスカンジウム安定化ジルコニアScSZ原料粉末は、 Sc_2O_3 原子レベルで均一に混合することを目的として、ゾルゲル法（蟻酸法）により調製した。はじめに、 Sc_2O_3 （99.9%、三津和化学）を加熱した濃硝酸に溶解させ、蒸留水で希釈したのち $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （99%、三津和化学）を加えた。この溶液に蟻酸とポリエチレングリコールを加え、攪拌しながら加熱固化して前駆体を得た。つぎに、得られた前駆体を800℃で12時間仮焼し、ScSZ原料粉末とした。

【0011】また、空気極材料であるランタンストロンチウムマンガネート（ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ）（以下、「LSM」と略称する。）の原料は、 $\text{La}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （特級、キシダ化学）、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ （特級、キシダ化学）、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （特級、キシダ化学）、 $\text{MnCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （特級、キシダ

化学)を用いた。

【0012】これらを所定の混合比に混ぜ合わせた後、ピーカー中にてバーナで NO_x がなくなるまで加熱し、その後成形して 500°C で12時間仮焼、粉碎成形した後 950°C で12時間焼成した。比較に用いた従来の固体電解質材料である8mole%YSZは東ソー製のTZ-8Yを用いた。

【0013】X線解析用の試料については、ScSZ原料粉末、LSM粉末をそれぞれ所定量を計り取り、エチルアルコールで24時間ボールミルで湿式混合し乾燥した後、混合粉末を $1000\text{Kg}/\text{cm}^2$ で一軸成形した。つぎに成形体を $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ で5時間焼成して試料を得た。X線回折はPHILIPS製PW1792型を用い、 $\text{CuK}\alpha$ 線で測定した。内部標準としてはSi粉末を用いた。

【0014】(実験結果および考察)図1、2にそれぞれ8mole%YSZ原料粉末とLSM粉末の混合焼結体、および11mole%Sc₂O₃-ZrO₂(11ScSZ)原料粉末とLSM粉末の混合焼結体のX線回折結果を示した。YSZ原料粉末やScSZ原料粉末とLSM粉末との混合比率は同量とする。焼成温度は 1000°C 、 1200°C 、 1400°C の3条件としている。

【0015】その結果について説明すると、11ScSZは単体であれば菱面体晶であるが、LSMと混合すると8YSZと同じく立方相となっていた。8YSZでは 1200°C 以上で反応物である $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成しているが、11ScSZの場合は 1300°C 以上で $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が見られた。これは、11ScSZの方がMnイオン(Mn^{4+})の拡散が遅いからだと考えられる。そしてこの結果から、固体電解質材料として11ScSZを用いた場合には、従来の8YSZを用いた場合よりも高い焼成温度(1300°C 以上)での焼成が可能であることを意味している。

【0016】図3には8mole%YSZ原料粉末と Mn_2O_3 粉末の混合焼結体のX線回折結果を示し、図4には11mole%ScSZと Mn_2O_3 粉末の混合焼結体のX線回折結果を示した。混合比率は、 Mn_2O_3 15モル%に対し、8YSZおよび11ScSZ85モル%とする。焼成温度は、 1500°C である。

【0017】この実験によれば、8YSZではMnのピークがなく、11ScSZではMnのピークがみられた。これは、11ScSZではMnイオンが固溶しにくいことを意味している。尚、8YSZではMnイオンが電解質中に固溶しているものと考えられる。

【0018】図5には8YSZ原料粉末と La_2O_3 粉末の混合焼結体のX線回折結果を示し、図6には11ScSZ原料粉末と La_2O_3 粉末の混合焼結体のX線回折結果を示した。混合比率は、 La_2O_3 14モル%に対し、8YSZおよび11ScSZ86モル%とする。焼成温度は、 1400°C である。

【0019】この実験によれば、8YSZ、11ScSZのいずれの場合も $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ のピークはみられるが、 $\text{La}(\text{OH})_3$ について8YSZでは $\text{La}(\text{OH})_3$ のピークがなく、11ScSZでは $\text{La}(\text{OH})_3$ のピークがみられることがわかった。これは、11ScSZは Sc_2O_3 を固溶した ZrO_2 が一部はLaイオンと反応して $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を生成するが、どちらかというとならLaイオンと反応しにくいことを意味している。8YSZでは Y_2O_3 を固溶した ZrO_2 がLaイオンと反応しやすく、未反応のLaイオンを残すことなく全て $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ に生成されたものと考えられる。

【0020】尚、図7には La_2O_3 のモル濃度と固体電解質中の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ などの回折強度の関係を示しており、また図8には Mn_2O_3 のモル濃度と固体電解質材料との回折強度の関係を示している。図7から、11ScSZの場合(8YSZの場合も同様であるが)、 La_2O_3 のモル濃度が増すにつれて電解質中の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の回折強度は増大し、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成が進行することがわかる。また11ScSZの場合 La_2O_3 のモル濃度が増すにつれて電解質中の $\text{La}(\text{OH})_3$ の回折強度も認められ、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成しにくいとする前述の図6および図7の説明がこれにより裏付けられるものである。

【0021】また図8から、 Mn_2O_3 のモル濃度が増していった場合に、8YSZの場合にはMnイオンが電解質中に固溶しやすいことから回折強度がなかなか増大しないが、11ScSZの場合にはMnイオンが電解質中に固溶しにくいことから回折強度の増加が早いことがわかる。このことより、前述の図3および図4の説明が裏付けられるものである。

【0022】以上各種の実験結果を説明したが、これらを要約すると、固体電解質 Y_2O_3 - ZrO_2 (YSZ)と LaSrMnO_3 (LSM)との反応メカニズムは、次のように考えられる。すなわち、第一にLSMのMnイオンがYSZの ZrO_2 に固溶しLSMが分解する。次に残ったLaイオンが ZrO_2 と反応し $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成する。したがって、 ZrO_2 にMnイオンが固溶しやすく、Laイオンと反応しやすいものほど反応生成物である $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生じやすいものと言える。

【0023】これに対して ZrO_2 - Sc_2O_3 (ScSZ)については、 Y_2O_3 のかわりに Sc_2O_3 を固溶した ZrO_2 は、Mnイオンが固溶しにくく、Laイオンと反応しにくいいため空気極との反応物が生じにくい電解質となりうるものと考えられるものである。

【0024】したがって、本発明によれば、固体電解質材料としてスカンジウム安定化ジルコニア材料(ScSZ材料)を採用し、これに空気極材料としてランタンストロンチウムマンガネート材料(LaSrMnO_3)を採用することにより、長期間高温度雰囲気さらされた使用によっても固体電解質と空気極との界面における反応

は抑制され、その界面における絶縁性の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成は少ない。これにより燃料電池としての長期耐久性、信頼性の向上が期待されるものである。

【0025】また空気極材料の焼成温度も、従来はYSZ固体電解質材料への空気極材料の拡散反応による $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成を懸念して1150℃前後の低い温度とせざるを得なかったが、本発明のように空気極材料がScSZ固体電解質材料に拡散しにくいことを考慮すれば、1300℃以上の高温での焼成も可能である。したがって、固体電解質板と空気極材料並びに一般的に用いられるNiサーメットのような燃料極材料とを共焼結により一度に焼成することが実現されるものである。

【0026】

【発明の効果】以上各種の実験結果からも明らかなように、本発明に係る固体電解質型燃料電池(SOFC)によれば、固体電解質材料として従来から一般的に知られているイットリア安定化ジルコニア(YSZ)電解質材料に代えてスカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)材料を用い、このScSZ固体電解質材料にランタンストロンチウムマンガネート(LSM)の空気極材料が備えられているものであるから、従来のように長期間の高温雰囲気での使用によってもその界面への $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成が抑制され、燃料電池としての長期耐久性並

＊びに信頼性は著しく向上するものである。また固体電解質板と空気極材料及び燃料極材料を共焼結により一度に焼成できることは、製造工程の簡略化、製造コストの低廉化にも寄与するものであり、その産業上の有益性は極めて大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の固体電解質材料8YSZとLSMの混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

【図2】本発明の固体電解質材料11ScSZとLSMの混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

【図3】従来の固体電解質材料8YSZと Mn_2O_3 の混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

【図4】本発明の固体電解質材料11ScSZと Mn_2O_3 の混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

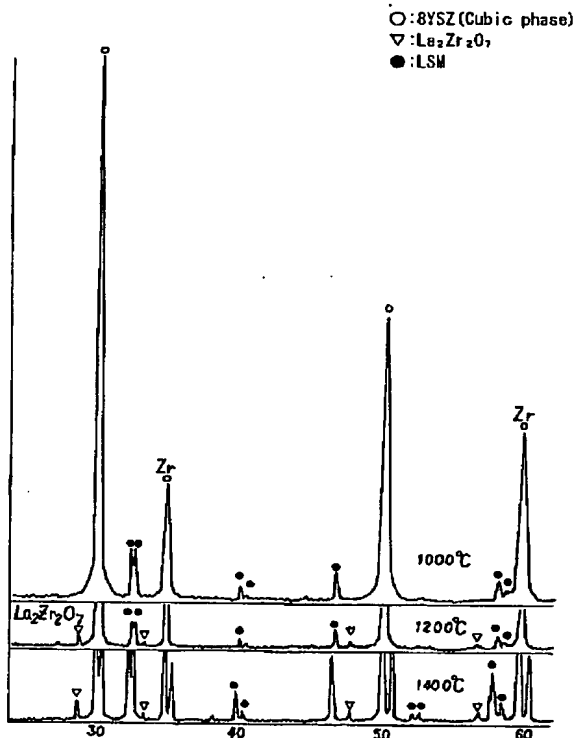
【図5】従来の固体電解質材料8YSZと La_2O_3 の混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

【図6】本発明の固体電解質材料11ScSZと La_2O_3 の混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

【図7】 La_2O_3 のモル濃度と回折強度との関係を示した図である。

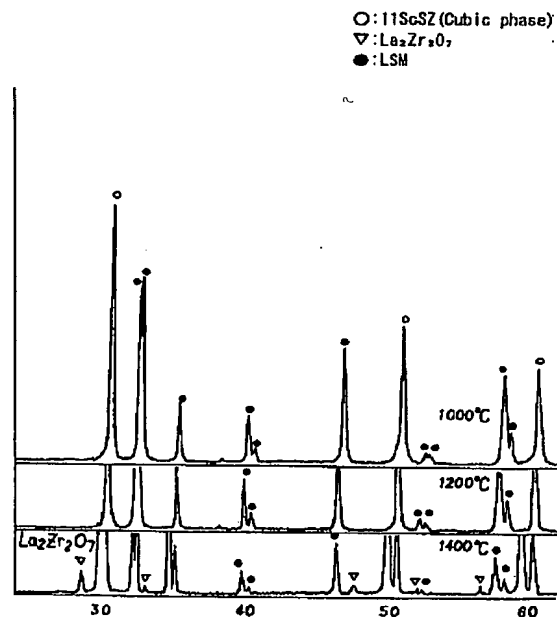
【図8】 Mn_2O_3 のモル濃度と回折強度との関係を示した図である。

【図1】



8YSZ粉末とLSM粉末との混合焼成物のX線回折データ

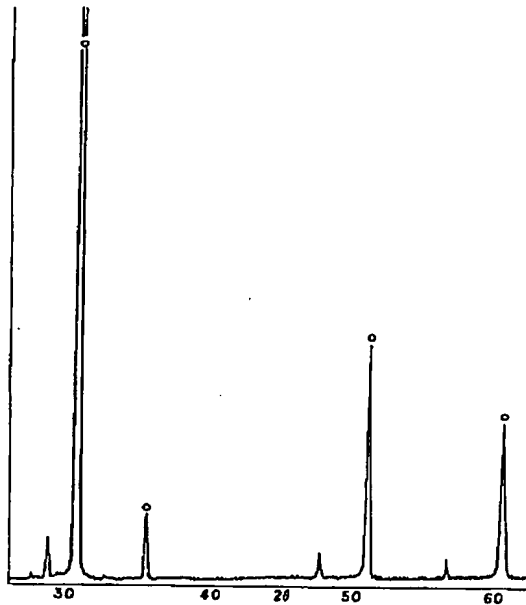
【図2】



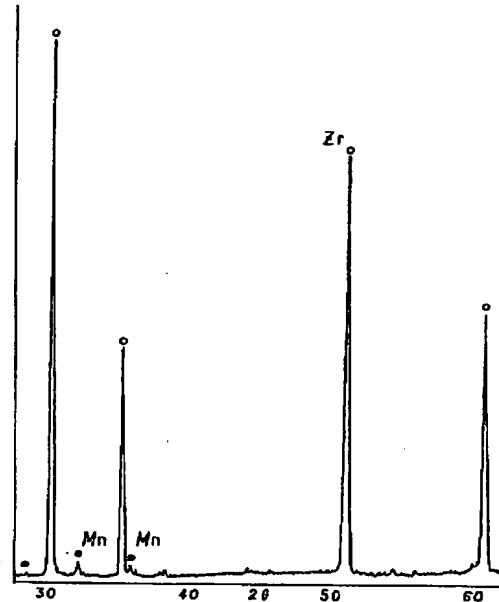
11ScSZ粉末とLSM粉末の混合焼成物のX線回折データ

【図3】

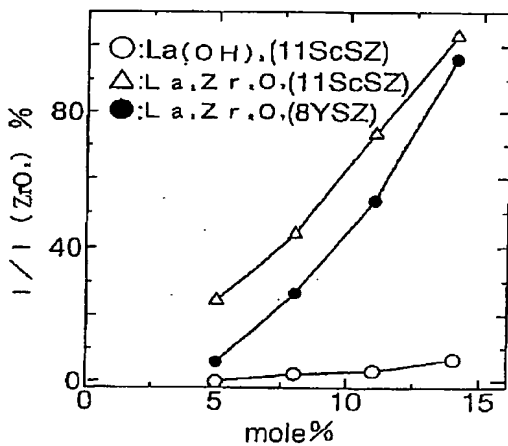
○:8YSZ (Cubic phase)

15mole%Mn₂O₃-85mole%8YSZ粉末焼成物のX線回折データ (1500°C)

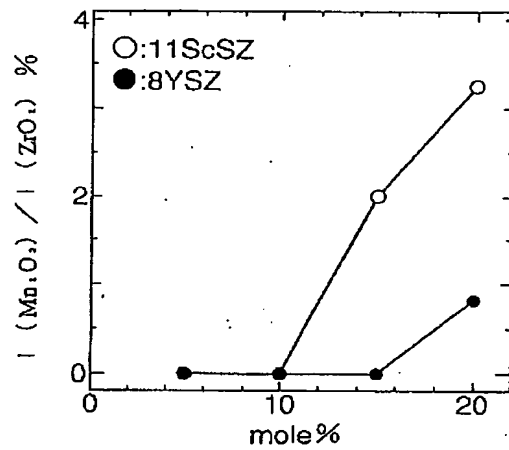
【図4】

○:11ScSZ (Cubic phase)
●:Mn₂O₃15mole%Mn₂O₃-85mole%11ScSZ粉末焼成物のX線回折データ (1500°C)

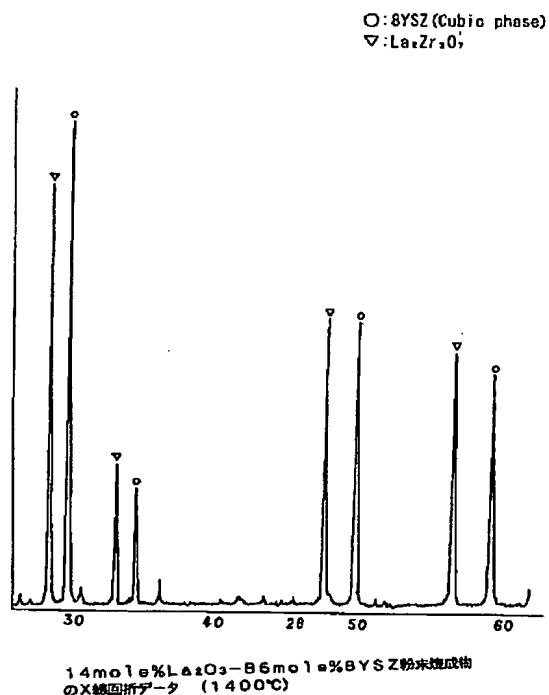
【図7】

図 La₂O₃のmole濃度と回折強度の関係
(焼成温度=1500°C)

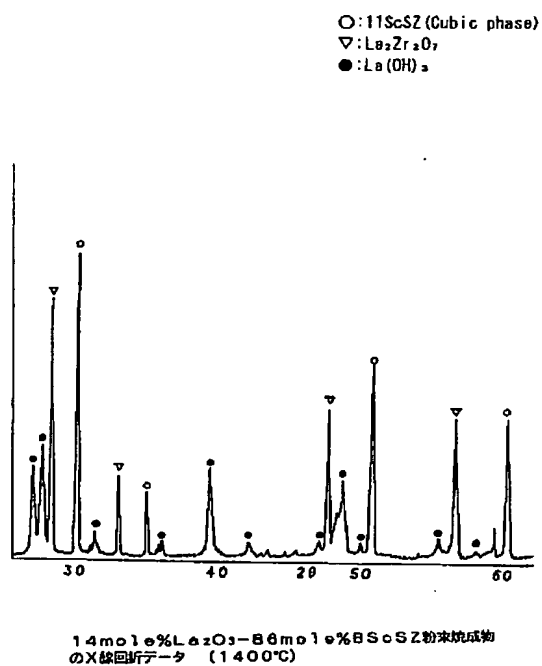
【図8】

図 Mn₂O₃のmole濃度と回折強度の関係
(焼成温度=1400°C)

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 野村 和弘
愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株
式会社総合技術研究所内